

Method for electroplating objects made of aluminium or aluminium alloys with a preferably solderable metal coating

Patent Number: ☐ DE3821073
Publication date: 1989-01-19
Inventor(s): SINKA ENDRE (HU); SZUCHY PETER (HU)
Applicant(s):: ORION RADIO (HU)
Requested Patent: ☒ FR2617868
Application Number: DE19883821073 19880622
Priority Number(s): HU19870003060 19870707
IPC Classification: C25D5/30 ; C25D3/12 ; C25D3/56 ; B23K31/02
EC Classification: C25D5/12, C25D5/44
Equivalents: HU47652

Abstract

The objects are first provided, in a two-stage, cyanide-free technique, with an auxiliary layer of zinc alloy. On this auxiliary layer there is deposited, from a nickel solution having a neutral pH, a nickel layer which forms an excellent base for the electrodeposition of solderable or other metal coatings. It is possible to deposit, as the solderable metal coating, a layer of tin-bismuth.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 617 868**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **88 0925**

(51) Int Cl^a : C 25 C 5/02, 5/12.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

(22) Date de dépôt : 7 juillet 1988.

(30) Priorité : HU, 7 juillet 1987, n° 3060/87.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 13 janvier 1989.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : *ORION Rádió és Villamossági Vállalat*
Société hongroise. — HU.

(72) Inventeur(s) : Endre Sinka ; Péter Szuchy.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : S.C. Ernest Gutmann et Yves Plé-
raud.

(54) Procédé pour le dépôt électrolytique d'un revêtement métallique, de préférence brasable, sur des objets fabri-
qués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium.

(57) Ce procédé sert au dépôt électrolytique, sur des objets
fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, d'un
revêtement métallique, de préférence, brasable. Les objets sont
d'abord dotés, suivant une technologie sans cyanure, en deux
étapes, d'une couche auxiliaire d'un alliage de zinc. Sur cette
couche auxiliaire, on dépose, à partir d'une solution de nickel
présentant une valeur de pH se situant dans la neutralité, une
couche de nickel qui forme une base remarquable pour le
dépôt électrolytique de revêtements métalliques brasables ou
autres. Comme revêtement métallique brasable, on peut dépo-
ser une couche d'étain-bismuth.

R 2 617 868 - A1

PROCEDE POUR LE DEPOT ELECTROLYTIQUE D'UN REVETEMENT
METALLIQUE, DE PREFERENCE BRASABLE, SUR DES OBJETS FABRIQUES
EN ALUMINIUM OU EN UN ALLIAGE DE L'ALUMINIUM

5 L'invention concerne un procédé pour le dépôt électrolytique d'un revêtement métallique, de préférence, brasable, sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium.

10 L'application sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, d'un revêtement brasable par la voie électrolytique, est un problème industriel qui se présente constamment, car l'aluminium, par suite de son caractère amphotère, ne peut pas subir de façon satisfaisante, un traitement d'électroformage. En règle

15 générale, avant l'électroformage, on dépose une couche auxiliaire sur la surface métallique. L'efficacité de cette couche auxiliaire dépend de la composition de l'aluminium, ou de l'alliage, et de la structure interne de l'objet à revêtir par électroformage. La couche déposée par électroformage ne doit recevoir ni fissures ni cloques par

20 les contraintes mécaniques et thermiques se manifestant lors du brasage, car, en raison du potentiel de corrosion important existant, la plus petite fissure, le plus petit trou dans le revêtement conduirait à la corrosion du métal de base (de l'aluminium). Seule une couche déposée par

25 électroformage présentant une très bonne adhérence peut satisfaire ces exigences. La qualité irréprochable du système de revêtement est particulièrement importante dans le cas d'objets qui sont exposés à des rapports climatiques extrêmes.

30 On a tenté de trouver une solution à ce problème suivant différentes manières.

Pour l'application de la couche auxiliaire déterminant de façon primaire l'adhérence de la couche déposée par voie électrolytique, on connaît deux manières de

35 procéder différentes. L'une des possibilités réside dans le fait d'appliquer une couche auxiliaire, à partir de zinc ou

d'étain par immersion. La couche de zinc ou d'étain doit adhérer solidement à l'aluminium, elle doit favoriser la bonne adhérence de la couche suivante déposée par voie électrolytique ou de la couche de nickel suivante, et recouvrir le plus complètement possible la surface de l'objet. Pour obtenir ces propriétés, on utilise, dans l'industrie, presque exclusivement des solutions décapantes renfermant du cyanure. De telles manières de procéder sont, par exemple, le procédé Bandol (brevet britannique GB-PS 1 007 252), le procédé Vogt (S. Wernick, R. Pinner : Le traitement de surface et le finissage de l'aluminium et de ses alliages*, chapitre 15/4. édition 1972/), le procédé Alstan (brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 274 021, 3 338 725, brevets britanniques GB-PS 1 080 921, 1 087 054, 1 109 676, 1 110 412 et 1 100 770).

Ces procédés possèdent l'inconvénient qu'en raison des ions cyanure, une élimination des produits toxiques doit être effectuée et une installation de surveillance automatique coûteuse doit être acquise, des dispositifs coûteux pour l'élimination des produits toxiques étant nécessaires pour la protection de l'environnement.

La deuxième possibilité pour appliquer la couche auxiliaire réside dans le fait qu'au moyen d'un procédé de nickelage chimique, une couche de nickel est appliquée sur l'aluminium, ou sur l'alliage de l'aluminium. De tels procédés sont décrits, par exemple, dans les brevets de RFA n° 2 920 632 et n° 2 354 583. Avec ce procédé de dépôt métallique, reposant sur une réduction, on peut certes obtenir des épaisseurs de couches régulières, mais le coût de ce procédé, pour lequel des dispositifs spéciaux et une dépense importante en énergie thermique sont nécessaires, représente un inconvénient. Egalement, la durée de vie de ces dispositifs est limitée.

Par le brevet de RFA n° 1 496 958, on connaît un système de décapage, qui ne renferme pas de cyanure. La première couche d'électroformage est déposée à partir d'un

bain de cuivre alcalin, renfermant des pyrophosphates. Cependant, la couche n'adhère pas suffisamment bien, elle ne supporte pas les contraintes thermiques et les efforts mécaniques.

5 En ce qui concerne l'aptitude au brasage, la qualité de la couche auxiliaire appliquée est d'importance particulière. Des essais spécifiques ont montré qu'une couche de nickel dur, ductile, exempte de pores, déposée dans des conditions de pH sensiblement neutre, est la plus appropriée. La dureté de surface de l'aluminium ou de 10 l'alliage d'aluminium est par là sensiblement plus importante, et la surface est apte à résister aux efforts d'usure se produisant lors du brasage.

15 Pour les procédés connus, on recommande, pour le dépôt de la couche d'électroformage des électrolytes de cuivre ou de laiton ou également des solutions de nickel presque exclusivement à teneur en cyanure. La valeur du pH de ces solutions s'écarte du point neutre, elles sont, ou bien fortement alcalines, ou bien faiblement acides. De 20 tels électrolytes présentent l'inconvénient que le métal de base (aluminium) ou la couche de zinc se corrodent et que la couche de cémentation de cuivre ou de nickel s'enlève. Ce phénomène est particulièrement sensible dans le cas des électrolytes courants de nickel et il gêne la formation d'une couche de nickel présentant une bonne adhérence: 25

Pour pouvoir braser des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, ces derniers doivent être dotés d'un revêtement brasable. Le revêtement brasable doit permettre une jonction par brasage sûre et 30 également rester brasable sur une longue période de temps et dans des rapports climatiques extrêmes.

Comme revêtements brasables, on utilise en premier lieu des revêtements d'étain et d'étain-plomb. L'utilisation de l'étain pur est limitée par le fait que l'étain a 35 tendance à la formation de barbes et à une transformation allotropique. Dans l'emploi de revêtements d'étain-plomb,

ce problème n'a pas lieu, mais de tels électrolytes sont très coûteux, la réalisation du procédé reposant sur eux est également coûteuse et fréquemment compliquée sur le plan de la réalisation technologique.

5 Il est connu que les propriétés désavantageuses des revêtements d'étain peuvent être supprimées par de petites quantités de métaux d'alliages (par exemple, le bismuth, l'antimoine, le thallium) (J.W. Price : Tin and Tin-alloys Plating, Electrochemical Publications).

10 Dans l'industrie, les revêtements d'étain-bismuth sont utilisés dans une faible mesure. Ces revêtements sont déposés à partir d'électrolytes de stannates (alcalins). On connaît également des électrolytes acides (par exemple, par le brevet soviétique n° 394 463), avec lesquels on obtient
15 des revêtements mats ou semi-brillants. Ces électrolytes ne disposent d'aucun pouvoir de macro- et microdiffusion approprié et ils ne donnent pas de revêtements brillants et remarquablement brasables.

Dans des essais spécifiques, on a recherché un
20 procédé pour le revêtement d'objets fabriqués en aluminium et alliages d'aluminium par une couche de fond présentant une bonne adhérence et à haute valeur au plan qualitatif et par un revêtement brasable, avec lequel les inconvénients indiqués ci-dessus peuvent être supprimés.

25 Le but de l'invention était - en prenant en considération les aspects économique et de protection de l'environnement - de développer un procédé, qui soit un procédé sans cyanure et non polluant et, en outre, qui puisse être mis en oeuvre économiquement comme procédé
30 utilisable industriellement à l'heure actuelle (nickelage chimique, revêtements étain-plomb).

Cette réalisation fournit la solution à trois problèmes :

- préparer une couche de fond présentant une bonne
35 adhérence à l'aide d'un procédé sans cyanure ;
- déposer du nickel à partir d'un électrolyte neutre ;

- déposer un alliage zinc-bismuth brillant, brasable, à partir d'un électrolyte fortement acide.

Comme couche auxiliaire (couche de fond), un revêtement de zinc renfermant des composants d'alliage (nickel, cuivre, cobalt) est le plus approprié. Les procédés sans cyanure en une étape, connus dans la littérature, ne garantissent pas de qualité suffisante de la couche.

Il a maintenant été découvert qu'il est avantageux de déposer la couche de base en deux étapes. Dans une première étape, la surface est activée par une solution de décapage de zinc ne renfermant pas de métaux d'alliages, à forte teneur en lessive alcaline, la couche résultante est décapée avec une solution renfermant de l'acide nitrique ou de l'acide nitrique et des ions fluorure, puis la couche auxiliaire est déposée, dans une deuxième étape, à partir d'une solution de décapage renfermant moins de lessive alcaline, et renfermant, comme agent de formation d'un complexe, du gluconate de potassium ou de sodium et, en outre, des sels de zinc et de cuivre et/ou de nickel et/ou de cobalt.

La couche auxiliaire obtenue de cette manière forme une base remarquable pour le dépôt de nickel à partir d'un électrolyte neutre de nickel. Simultanément, ce procédé en deux étapes garantit, par opposition au procédé connu à une étape, sans cyanure, l'aptitude au revêtement par électroformage d'objets en aluminium faiblement, moyennement ou fortement alliés.

Le problème à résoudre juste après était le dépôt de nickel à partir d'un électrolyte neutre. Il a été découvert que le dépôt de nickel à partir d'un électrolyte neutre est possible lorsqu'on lui ajoute du gluconate de potassium ou de sodium, parce que cette substance exerce, en dehors de son effet de formation d'un complexe, également un effet tampon. La couche de nickel moyenne obtenue de cette manière présente l'avantage qu'elle ne contient pas de

bore, ni de phosphore, qu'elle est dure, mais exempte de contrainte, et qu'on peut déposer sur elle de l'étain et ses alliages à partir d'électrolytes fortement acides ou d'autres métaux, par exemple, l'argent, le palladium, le rhodium, l'or, le chrome, etc, par voie électrolytique.

Dans le cours des essais, il a également été reconnu qu'à partir de l'électrolyte d'étain acide, peuvent être déposés non seulement de l'étain pur, mais encore des alliages étain-bismuth brillants, lorsque l'on utilise, comme source de bismuth, un complexe de bismuth formé avec du gluconate de sodium ou de potassium ou du perchlorate de bismuth. On évite ainsi que, dans les électrolytes, soient présents des ions nitrate et chlorure ; ces ions empêchent la formation d'un revêtement brillant.

L'objet de l'invention est par conséquent, un procédé pour le dépôt électrolytique d'un revêtement métallique, de préférence brasable, sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, ledit revêtement se composant d'une couche auxiliaire en alliage de zinc, d'une couche moyenne en nickel et d'une couche métallique brasable ou autre, déposée par voie électrolytique. Au sens de l'invention, la couche auxiliaire en alliage de zinc est déposée en deux étapes sur la surface purement métallique. Dans la première étape, la surface est activée. La solution utilisée pour l'activation est fortement alcaline (plus de 100 g/l d'hydroxyde alcalin), et elle renferme du zinc de même que du gluconate de potassium ou de sodium. La couche de zinc grossière déposée à la première étape est à nouveau décapée avec de l'acide nitrique ou avec de l'acide nitrique renfermant du fluorure d'hydrogène, puis, dans une deuxième étape, la couche auxiliaire définitive est déposée, et, pour préciser, à partir d'une solution qui renferme moins de lessive alcaline (au-dessous de 100 g/l d'hydroxyde alcalin), du zinc, des métaux d'alliage et du gluconate de potassium ou de sodium. Sur la couche auxiliaire, est appliquée, par voie électro-

lytique une couche moyenne de nickel. La solution de nickel utilisée à cet effet renferme également du gluconate de potassium ou de sodium, et sa valeur de pH s'élève à 5,5-6,5. Comme couche métallique brasable, on dépose
5 avantageusement une couche d'étain-bismuth, et, pour préciser, à partir d'un électrolyte d'étain à teneur en bismuth, qui renferme, comme source de bismuth, un complexe de bismuth formé avec du gluconate de potassium ou de sodium ou du perchlorate de bismuth. Cependant, comme couche
10 métallique brasable, entrent également en ligne de compte d'autres couches, par exemple, des couches d'étain, d'étain-plomb, d'argent, d'argent-palladium, d'or, de rhodium, de palladium-nickel, qui sont appliquées par voie électrolytique d'une manière connue. En outre, également par voie
15 électrolytique, on peut aussi déposer des revêtements métalliques décoratifs, par exemple, en chrome ou en chrome-nickel.

Conformément à un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on procède de telle sorte que,
20 tout d'abord, sur l'objet fabriqué en aluminium ou en un alliage de l'aluminium à revêtir, on crée une surface purement métallique. La surface est tout d'abord dégraissée, puis on la débarrasse des oxydes d'aluminium avec une lessive alcaline, de préférence, avec une lessive
25 de soude à 10-15%. Ensuite, l'objet est rincé, et finalement traité avec une solution de décapage acide. La composition du produit décapant acide dépend de la composition du métal de base à traiter. Dans le cas d'aluminium pur ou faiblement allié, le produit décapant se compose de
30 50% en volume d'acide nitrique, de 25% en volume d'acide sulfurique et de 25% en volume d'eau ; dans le cas d'alliages d'aluminium fortement alliés, de 75% en volume d'acide nitrique et de 25% en volume d'acide fluorhydrique.

La surface purement métallique est alors, au sens
35 de l'invention, dotée d'une couche auxiliaire en alliage de zinc. La couche auxiliaire est réalisée en deux étapes ;

dans la première étape, la surface est activée avec un électrolyte de zinc fortement alcalin. Par l'expression "fortement alcalin", on entend ici que l'électrolyte renferme plus de 100 g/l de lessive alcaline. L'électrolyte présente la composition suivante :

	Zinc	20- 80 g/l, de préférence, 50 g/l ;
	Hydroxyde de sodium ...	150-300 g/l, de préférence, 250 g/l ;
	Gluconate de potassium	
10	ou de sodium	10-100 g/l, de préférence, 50 g/l ;
	Tartrate de potassium	
	ou de sodium	5- 50 g/l, de préférence, 30 g/l ;
	Alkylphénolpolyglycoléther	
	(par exemple TRITON X,	
15	fabricant : ROHM and HAAS,	
	USA)	0,2-1,0 g/l, de préférence, 0,5 g/l

On réalise l'activation à 15-40°C, de préférence à la température ambiante, sans chauffage ni refroidissement, en plongeant la pièce pendant 15-180 secondes dans le bain de la solution susindiquée.

La couche de zinc grossière déposée est - après le rinçage - décapée à nouveau avec un produit décapant acide. Le produit décapant acide se compose, dans le cas d'aluminium pur ou faiblement allié, de 50% en volume d'acide nitrique et de 50% en volume d'eau, et dans le cas d'aluminium fortement allié, de 50% en volume d'acide nitrique, 10% en volume d'acide fluorhydrique et 40% en volume d'eau.

Après le produit décapant acide, la couche auxiliaire définitive est déposée. Pour cela, usage est fait d'un électrolyte de zinc ayant la composition suivante:

	Zinc	7-30 g/l, de préférence, 15 g/l
35	Hydroxyde de sodium ..	70-100 g/l, de préférence, 90 g/l
	Nickel	0,1-10 g/l, de préférence, 5 g/l

- et/ou cobalt 0,1-10 g/l, de préférence, 5 g/l
 Cuivre 0,1-2 g/l, de préférence, 0,75 g/l
 Gluconate de potassium
 ou de sodium 10-150 g/l, de préférence, 100 g/l
 5 Alkylphénolpolyglycol-
 éther (par exemple
 TRITON X, fabricant
 ROHM and HAAS, USA) ... 0,2-1,0 g/l, de préférence, 0,5 g/l
 et, le cas échéant, tartrate
 10 de potassium et de sodium max 50 g/l, de préférence 30 g/l
 Triéthanolamine max 60 g/l, de préférence 30 g/l
 Le zinc se trouve, de préférence, sous la forme
 ZnSO_4 ou ZnO , le nickel, avantageusement, sous la forme de
 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le cobalt, avantageusement, sous la forme de
 15 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et le cuivre, avantageusement sous la forme de
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 Pour le dépôt de la couche de zinc, la pièce est
 plongée à 15-40°C, avantageusement à la température
 ambiante, sans chauffage ni refroidissement, pendant 15-180
 20 secondes, dans la solution.
 Ensuite, la pièce est rincée une fois ou plusieurs
 fois à l'eau et dotée d'une couche moyenne de nickel.
 L'électrolyte de nickel présente une valeur de pH de 5,5-6,5
 et la composition suivante :
 25 Nickel (par exemple sous
 la forme de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ... 30-60 g/l, de préférence, 40 g/l
 Gluconate de potassium ou
 de sodium 10-100 g/l, de préférence, 50 g/l
 30 Chlorure de potassium ou
 de sodium 5-30 g/l, de préférence, 10-20 g/l
 Cobalt (par exemple, sous
 la forme de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0,1-5 g/l, de préférence, 1 g/l
 Magnésium (par exemple
 35 sous la forme de MgSO_4) ... 0-30 g/l, de préférence, 10 g/l
 Parachlorobenzènesulfamide 0,05-1 g/l, de préférence 0,3 g/l

Substance tensio-active
fluorée (par exemple FC-98
fabricant : Minnesota Mining
and Manufacturing Co.

5 Minnesota, USA) 0,1-1 g/l, de préférence, 0,2 g/l

10 L'électrolyte présente une valeur de pH de 5,5-6,5. Le dépôt électrolytique a lieu à 40-60°C et avec une densité de courant de 1-5 A/dm². La couche de nickel présente une épaisseur d'environ 10-20 microns.

15 La couche de nickel forme une base remarquable pour le dépôt d'une couche métallique brasable ou autre par voie électrolytique. La couche brasable, un revêtement étain-bismuth brillant, est déposée sur la surface nickelée à partir d'un bain d'étain du commerce, auquel on a ajouté
20 du bismuth. On peut utiliser les bains d'étain du commerce, par exemple STANNOSATR (fabricant : Blasberg), TINTO (fabricant : Langbein Pfauhauser Werke AG, Vienne, Autriche), CULMO (fabricant : Dr. Ing. Max Schlötter GmbH et Co.). Comme additif renfermant du bismuth, on ajoute à ces
25 bains de zinc un complexe de bismuth formé avec du gluconate de sodium ou du perchlorate de bismuth, et, pour préciser, dans une quantité qui porte la teneur en bismuth du bain à 0,03-3 g/l.

Le complexe de bismuth peut présenter la composition suivante :

	g/l	I	II
30 Carbonate de bismuth		-	140
Oxyde de bismuth		35-150	-
Hydroxyde de sodium		30-200	30-200
Gluconate de sodium		100-400	100-400

35 La solution du complexe est préparée par la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau et, après que tout soit passé en solution, le gluconate de sodium est

ajouté. La solution est chauffée à 75°C, puis elle est additionnée d'oxyde de bismuth, ou de carbonate de bismuth.

Le revêtement étain-bismuth est déposé à une température d'environ 20°C avec une densité de courant de 1,5-2,5 A/dm² et une tension aux bornes de 0,6-2 V, avec utilisation d'une anode en étain pur. Le revêtement brillant, remarquablement brasable renferme 0,1-0,8% du bismuth.

Sur la couche moyenne de nickel obtenue de la manière décrite, peuvent être déposés également d'autres revêtements métalliques, par exemple, des revêtements d'argent, d'argent-palladium, de palladium-nickel, d'or, de rhodium, etc. Ces revêtements sont appliqués d'une manière connue par voie électrolytique. La surface peut être également dotée de revêtements décoratifs, par exemple en chrome ou chrome-nickel, éventuellement par voie électrolytique.

Le procédé de l'invention présente l'avantage que la couche auxiliaire à appliquer avant l'électroformage des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium est obtenue à l'aide d'une technologie sans cyanure. La couche auxiliaire en alliage de zinc adhère bien sur la surface et recouvre celle-ci entièrement. La couche de nickel déposée est exempte de pores, elle est ductile et elle forme une base remarquable pour le dépôt électrolytique de différents revêtements métalliques. Le revêtement étain-bismuth obtenu conformément à l'invention est brillant et remarquablement brasable.

L'invention est expliquée de façon détaillée au moyen des exemples suivants ; cependant, elle n'est pas limitée à ces exemples.

Exemple 1

Les pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium à revêtir sont dégraissées, et les oxydes sont enlevés de leur surface par de la lessive de soude à 10-15%. Après le

rinçage, une surface purement métallique est obtenue par un décapage acide. Le produit de décapage possède la composition suivante :

5		Aluminium pur ou faiblement allié	Aluminium fortement allié
	Acide nitrique	50% en volume	75% en volume
	Acide sulfurique	25% en volume	-
10	Acide fluorhydrique	-	25% en volume
	Eau	25% en volume	-

Après le lavage, on active la surface préparée en plongeant l'objet, pendant environ 15-180 secondes, à 15-40°C, dans une solution d'activation ayant la composition suivante :

	Hydroxyde de sodium	250 g/l
	Oxyde de zinc	40 g/l
	Gluconate de sodium	50 g/l
20	Tartrate de potassium et de sodium	30 g/l
	TRITON X-305 (Rohm and Haas, USA)	0,5 g/l

A partir de cette solution, on dépose une couche de zinc grossière, qui, après que la pièce ait été rincée une ou plusieurs fois, est à nouveau décapée à l'aide d'un produit de décapage acide. La composition du produit de décapage acide est la suivante. :

30		Aluminium pur ou faiblement allié	Aluminium fortement allié
	Acide nitrique	50% en volume	50% en volume
	Acide fluorhydrique	-	10% en volume
	Eau	50% en volume	40% en volume

A partir de l'électrolyte suivant, on dépose la couche auxiliaire d'alliage de zinc, par immersion ayant lieu à 15-40°C, pendant 15-180 secondes. L'électrolyte de zinc présente la composition suivante :

5

Hydroxyde de sodium	90 g/l
Oxyde de zinc	40 g/l
Nickel	5 g/l
Cobalt	5 g/l
10 Cuivre	0,75 g/l
Gluconate de sodium	100 g/l
Tartrate de potassium et de sodium	5 g/l
Triéthanolamine	10 g/l
TRITON X-305	0,5 g/l.

15

Après un rinçage exécuté en une ou plusieurs fois, on dépose à 40-60°C et avec une densité de courant de 1-5 A/dm² la couche de nickel, à partir d'un électrolyte, dont le pH s'élève à 5,5-6,5 et qui présente la composition suivante :

20

Nickel	40 g/l
Gluconate de sodium	50 g/l
Chlorure de sodium	10 g/l
Cobalt	1 g/l
25 Sulfate de magnésium	10 g/l
Parachlorobenzènesulfamide	0,2 g/l
FC-98	0,2 g/l

(FC-98 : substance tensio-active fluorée, fabricant :

Minnesota Mining and Manufacturing Co., Minnesota, USA).

30

On dépose une couche de nickel d'une épaisseur de 10-20 microns, ce qui dure environ 30 minutes. Le revêtement obtenu est exempt de pores, épais et il forme une base remarquable pour le dépôt de revêtements métalliques brasables, de revêtements de métaux nobles et l'application de revêtements de métaux décoratifs.

35

Exemple 2

Les pièces traitées selon l'exemple 1, revêtues de nickel, sont rincées et dotées d'un revêtement d'étain-bismuth, qui présente une bonne aptitude au brasage. Pour le revêtement, on utilise un bain d'étain du commerce, qui est additionné, comme source de bismuth, d'un complexe de bismuth formé avec du gluconate de sodium ou du perchlorate de bismuth. Le bain possède la composition suivante :

10	Acide sulfurique	160-220 g/l
	Sulfate d'étain (II)	15-40 g/l
	Produit brillanteur	25-40 g/l
	Bismuth	0,03-3 g/l

15 Le dépôt a lieu à 20°C, avec une densité de courant de 1,5-2,5 A/dm², une tension aux bornes de 0,6-2 V et avec utilisation d'une anode d'étain pur. Le revêtement obtenu est brillant, remarquablement brasable et il renferme 0,1-0,8% de bismuth.

Exemple 3

Pour la préparation du complexe de bismuth additionné au bain selon l'exemple 2, on dissout 150 g d'hydroxyde de sodium dans 700 ml d'eau distillée. La solution est mélangée avec 350 g de gluconate de sodium, puis elle est chauffée à 75°C. Sous agitation continue, on ajoute 130 g d'oxyde de bismuth (III). La teneur en bismuth de la solution-mère obtenue s'élève à 100 g/l. A partir de cette solution-mère, on ajoute au bain d'étain du commerce la quantité à chaque fois souhaitée.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour le dépôt électrolytique d'un revêtement métallique, de préférence, brasable, sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, caractérisé par le fait que les objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, dotés d'une couche de fond en nickel sont dotés, par électroformage, d'un revêtement métallique, qui est déposé à partir d'un bain d'étain-bismuth renfermant un complexe de bismuth formé avec un gluconate alcalin ou du perchlorate de bismuth.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le revêtement étain-bismuth est déposé à partir d'un électrolyte renfermant 15-40 g/l de sulfate d'étain (II) et 0,03-3 g/l de bismuth.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le bismuth est ajouté à l'électrolyte sous la forme de perchlorate de bismuth ou du complexe de bismuth formé avec un gluconate de sodium.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la couche de fond de nickel est déposée sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, dotés d'une couche auxiliaire d'alliage de zinc, à partir d'un électrolyte de nickel renfermant un gluconate alcalin.
- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la couche de fond de nickel est déposée à partir d'un électrolyte renfermant 30-60 g/l de nickel, 10-100 g de gluconate de potassium ou de sodium, et présentant un pH de 5,5 à 6,5.
- 6 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la couche auxiliaire d'alliage de zinc est déposée sur les objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium en deux étapes, où, dans une première étape, la surface est activée par une solution de zinc renfermant plus de 100 g/l d'hydroxyde alcalin, puis la

couche de zinc grossière résultante est décapée à l'acide, et, dans une deuxième étape, la couche auxiliaire définitive d'alliage de zinc est déposée à partir d'une solution renfermant moins de 100 g/l d'hydroxyde alcalin et, en outre, un gluconate alcalin, du zinc et des composants d'alliages.

7 - Procédé de fabrication du revêtement de fond nécessaire pour le revêtement par voie électrolytique d'objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, caractérisé par le fait que les objets sont revêtus en deux étapes par une couche auxiliaire d'un alliage de zinc, puis nickelés par électroformage.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que, pour le dépôt d'une couche auxiliaire en alliage de zinc, dans une première étape, la surface est activée avec une solution de zinc renfermant plus de 100 g/l d'hydroxyde alcalin, puis la couche de zinc grossière déposée est décapée de nouveau à l'acide, puis, dans une deuxième étape, à partir d'une solution renfermant moins de 100 g/l d'hydroxyde alcalin et, en outre, un gluconate alcalin, du zinc et des composants d'alliages, la couche auxiliaire en alliage de zinc est déposée, et finalement, cette dernière est nickelée par électroformage avec un électrolyte de nickel renfermant un gluconate alcalin, et présentant une valeur de pH de 5,5-6,5.

